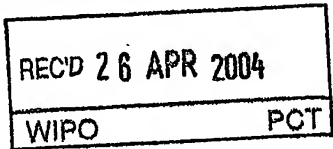




별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.



출원번호 : 10-2003-0021801  
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 08일  
Date of Application APR 08, 2003

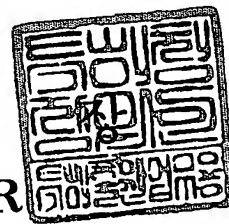
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 04 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

108-21801

【서지사항】

【서류명】

특허출원서

【권리구분】

특허

【수신처】

특허청장

【제출일자】

2003.04.08

【발명의 명칭】

이중막 또는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너  
Durable Toner Having Bi-layer and Triple-layer

【발명의 영문명칭】

【출원인】

주식회사 엘지화학

【명칭】

1-2001-013456-3

【출원인코드】

【대리인】

조인제

【성명】

9-1999-000606-6

【대리인코드】

2002-060700-2

【포괄위임등록번호】

【발명자】

【성명의 국문표기】

정우철

【성명의 영문표기】

JUNG, Woo Cheul

【주민등록번호】

730306-1850540

【우편번호】

680-010

【주소】

울산광역시 남구 신정동 937-15

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이웅기

【성명의 영문표기】

LEE, Woong Ki

【주민등록번호】

630501-1450825

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학아파트 8동 307호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

윤태희

【성명의 영문표기】

YOUN, Tae Hee

【주민등록번호】

730708-1471823

출력 일자: 2004/4/16

1021801

【우편번호】

302-122

【주소】

대전광역시 서구 둔산2동 동지아파트 102동 805호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
조인제 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

8 면 8,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

20 항 749,000 원

【합계】

786,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 이중막 또는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너에 관한 것으로, 토너에 친수성 단량체나 친수성 고분자를 첨가, 중합함으로써 안료와 전하조절제를 고해상도의 토너 실현에 가장 적합하게 위치시키며, 또한 극성 그래프팅제를 이용하여 얇은 층을 형성함으로써 중합토너에서 사용되고 있는 왁스의 종류나 양에 구애 받지 않고 고해상도의 토너제작이 매우 용이해지며 장기 보존성 뿐만 아니라 수분에 대한 영향을 최소화 시킬 수 있는 이중막 또는 삼중막구조를 갖는 토너 구조에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

토너입자, 친수성 단량체, 친수성 고분자, 극성 그래프팅제, 전하조절제

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

이중막 또는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너{Durable Toner Having Bi-layer and Triple-layer}

### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 삼중막 구조를 갖는 토너입자를 나타낸 개략적인 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 이중막 구조를 갖는 토너입자를 나타낸 개략적인 모식도이다.

\* 도면의 주요한 부호에 대한 간단한 설명 \*

- 1 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 첫번째 막 (안료와 전하조절제의 낮은 농도 분포-소프트층)
- 2 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 두번째 막 (안료, 전하조절제 밀집-극성고분자층)
- 3 : 삼중막 구조를 갖는 토너입자의 세번째 막 (얇은 두께의 껍질 형성-리지드층)
- 4 : 이중막 구조를 갖는 토너입자의 첫번째 막 (안료, 전하조절제 표면에 밀집-소프트층)
- 5 : 이중막 구조를 갖는 토너입자의 두번째 막 (얇은 두께의 껍질 형성-리지드층)

### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 이중막 또는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너에 관한 것이다. 보다 상세하기로는 토너에 친수성 단량체나 친수성 고분자를 첨가, 중합함으로써 안료와 전하조절제

를 고해상도의 토너실현에 가장 적합하게 위치시키며, 또한 극성 그래프팅제를 이용하여 얇은 층을 형성함으로써 중합토너에서 사용되고 있는 왁스의 종류나 양에 구애 받지 않고 고해상도의 토너제작이 매우 용이해지며 장기 보존성 뿐만 아니라 수분에 대한 영향을 최소화 시킬 수 있는 이중막 또는 삼중막구조를 갖는 토너 구조에 관한 것이다.

<10> 일반적으로 토너는 전자 사진 현상 및 정전기적 프린터, 복사기 등에 사용되는 것으로서, 전사작업시 피전사물에 화상을 현상하는 도료를 말한다. 최근 컴퓨터를 이용한 문서작성 등이 일반화 됨에 따라 프린터와 같은 화상형성장치의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 이에 따라 토너의 사용량 역시 증가되고 있는 실정이다.

<11> 토너를 제조하는 방법으로는 여러 가지가 있다.

<12> 가장 널리 알려진 일반적인 방법인 용융-혼합 공정은, 수지와 안료를 함께 넣고 용융-혼합 혹은 압출한 후 분쇄하고 분급하여 토너 입자를 제조한다. 그러나 이 공정에 의해 제조된 토너 입자는 입경의 분포가 넓고, 뾰족한 모서리를 가지는 등, 매우 불규칙한 형상을 가지기 때문에 하전성이나 흐름성이 좋지 않은 문제점이 있었다.

<13> 이러한 문제를 해결하기 위하여 중합법에 의한 구형의 토너입자를 제조하는 방법이 제시되었다. 상기 중합법에 의한 방법으로는 에멀전 중합법과 현탁 중합법이 알려져 있는데, 에멀전 중합법은 생성된 토너의 입경이 매우 작아서 사용자가 이를 흡입하게 될 경우 인체에 매우 유해한 문제점이 발생하기 때문에 현재에는 현탁 중합에 의한 방법이 선호되고 있다.

<14> 현탁 중합에 의해 제조되는 방법은, 미합중국 특허 등록번호 제6,337,169호에 개시되어 있는바, 이 특허에서 주장하는 바는 안료가 일정부분 왁스에 녹아 있어야 토너가 고온 용착을 할 때 왁스가 빠른 속도로 용융되기 때문에 왁스에 포함되어 있는 안료가 왁스와 함께 빠르게

화상을 형성하여 고화질의 화상을 형성할 수 있다는 것이다. 이때의 왁스의 구조는 바인더 중심부에서 하나 또는 몇 개의 큰 구 형태를 이루며, 전체적으로 씨-아일랜드-씨의 형태를 취한다. 하지만 이러한 구조를 가지기 위해서는 바인더에 사용되어지는 왁스의 종류 또한 한정되어야만 하는 문제점이 있었다. 또한 토너 내 안료가 왁스에 일정부분 녹아있고 나머지는 바인더에 분산되어있거나 아니면 안료 전체가 바인더에 고루 분산되어 있는 형태를 취하게 될 뿐 아니라, 토너의 대전 특성에서 가장 중요한 역할을 하는 전하조절제 역시 효율적으로 바깥쪽으로 위치 시키지 못하는 문제점이 있었으며, 또한 토너표면에 전하량을 높인다 하더라도, 높아진 전하량에 따른 과대 수분흡수의 문제점도 여전히 남아있다.

<15> 즉, 고화질의 형상을 형성하기 위하여, 왁스의 종류에 상관없이 토너에서의 전하조절제 표면농도를 높이며 이에따른 수분흡수를 막는 토너입자의 개발이 계속해서 요구되고 있는 실정이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 더욱 효율적으로 해결하기 위하여 제공된 것으로서, 본 발명의 목적은 단량체, 왁스를 함유하고, 현탁중합 방법을 사용하여 제조되는 토너에 있어서 친수성 단량체, 친수성 고분자 및 그래프팅제가 포함됨으로써 왁스의 종류에 상관없이 고화질의 화상을 형성할 수 있고 수분흡수를 막는 이중막 또는 삼중막 구조를 갖는 내후성이 우수한 토너를 제공하기 위한 것이다.

<17> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

10 21801

【발명의 구성】

- <18> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <19> 바인더수지, 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스를 포함하고, 현탁중합 방법을 사용하여 제조되는 토너에 있어서, 극성 그래프팅제(polar grafting agent)와 친수성 단량체가 포함되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너를 제공한다.
- <20> 상기 친수성 단량체는 아크릴산, 메틸메타크릴레이트 및 아세테이트로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <21> 상기 이중막구조의 토너입자에 현탁중합시 친수성 고분자를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내구성이 우수한 토너입자를 제공한다.
- <22> 상기 친수성 고분자는 폴리에스테르계 및 스티렌 아크릴계 극성 고분자일 수 있다.
- <23> 상기 그래프팅제로는 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1,-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 트릴알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <24> 상기 단량체는 방향족 비닐계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계 및 산성이나 염기성 올레핀계로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <25> 상기 분자량 조절제가 t-도데실 메르캅탄 및 n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.



- <26> 상기 안료가 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형 및 페로 시아니드형으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기 안료; 또는 아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형, 프탈로시아니, 퀴나크리돈형 및 디옥산형으로 이루어진 군으로부터 1 이상 선택되는 유기안료; 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- <27> 상기 전하조절제가 니그로신형의 전자 받게 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 양이온성 전하조절제; 또는 전자 받게 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설포닐아민 및 설포산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 음이온성 전하조절제; 중에서 1종이상 선택될 수 있다.
- <28> 상기 분산제는 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기분산제; 및 수용성 유기 고분자 분산제로서, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리비닐 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 비이온성 고분자 분산제; 또는 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설포산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설포산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 이온성 고분자 분산제; 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- <29> 상기 음이온성 계면활성제는 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산 에스테르염, 디알킬 설포숙신산염 및 알킬 인산염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

<30> 상기 왁스가 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스로 이루어진 군으로부터 선택되는 석유 정제 왁스; 카르누바 왁스인 천연 왁스; 또는, 폴리 에틸렌 및 폴리 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 합성 왁스; 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

<31> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<32> 고화질의 화상을 얻기 위해서는 안료가 수지의 안쪽에 위치한 왁스에 녹아서 수지의 긴 거리를 거쳐 표면으로 나오기보다는 일정한 양 이상의 안료를 바인더의 표면에 위치시켜 프린팅 시, 안료가 제일 짧은 거리의 경로를 통하여 바깥쪽으로 나오게 하는 것이 왁스와 함께 녹아 나오는 것보다 선명한 색의 화질을 얻는데 더욱 효율적이다. 이는 중합 도중 반응기 안에서 토너입자의 색에서도 선명함의 차이를 육안으로 구별할 수 있다. 또한 안료와 더불어 전하조절제를 토너입자의 바깥면에 위치시킴으로써 종래에 실험적으로 알려진 전하밀도의 양을 적은 양의 전하조절제로도 효율적으로 높은 전하밀도로 형성시킬 수가 있다. 이러한 높은 전하 밀도는 프린팅 시 고화질의 형성에 매우 중요한 역할을 한다. 여기에 얇은 막을 형성시킴으로써 토너의 장기보존성과 수분에 대한 저항력을 극대화 시킬 수 있다. 여기서 얇은 막의 두께는 1mm이하이다. 본 발명에서는 안료와 전하조절제를 토너 표면에 위치 시키는 것이 중요한 관점인데, 본 발명에서 요구하는 일정한 양을 표면에 위치시키기 위해서, 전형적인 중합토너에서 사용하는 스티렌-아크릴레이트계 모노머 외에 친수성을 가지는 보조고분자(폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에스테르등) 또는 단량체(아크릴산, 아크릴레이트계 단량체)를 현탁중합을 이용한 코어 중합시 일정량 이용하여 토너의 스티렌-아크릴레이트 바인더 바깥쪽으로 친수성부를 위치시킴으로써 친수성부와 안료 및 전하조절제의 상호작용을 통한 다량의 안료와 전하조절제를 토너의 표면에 위치시킬 수 있다. 하지만 이러한 친수성부분 도입의 가장 큰 문제점은

일정량 이상의 투입시 물과의 친화력으로 인한 토너의 수분흡수로 인해 토너는 엉김현상이 일어나고 결국 프린터 시 이용할 수 없게 된다. 이러한 문제점을 해결하고 토너의 장기보존성을 향상시키기 위하여, 본 발명은 그래프팅제를 새롭게 도입하여 단량체에 포함시켜, 프린팅 시 색상과 전하밀도를 해치지 않는 범위 내의 얇은 막을 코어표면위로 입혔다. 코어중합 후 다시 단량체를 투입하여 딱딱한 부분의 셀을 효율적으로 만들 수 있으며, 그 결과로 수분에 민감하지 않으면서도 높은 전하밀도와 선명한 색상을 동시에 만족할 수 있는 토너를 중합할 수 있게 되어 본 발명을 완성하게 되었다. 여기서 그래프팅제를 사용하지 않고 친유성 단량체나 고분자를 투입하여 셀을 만들게 되면 단량체의 코어내부로의 확산이 빠르게 되어서 얇은 막의 형성이 잘 이루어지지 않고, 나중에 투입된 단량체들은 코어 내에서 자신들의 새로운 영역을 형성하게 된다.

<33> 본 발명에 의해 제공되는 토너는 코어-셀 구조를 가지고 있으며, 하기의 현탁중합 단계를 거쳐 제조된다.

<34> (1) 토너코어 제조단계

<35> 수계에 무기 분산제 또는 수용성 유기 고분자 분산제를 수용액 기준으로 0 내지 10 중량부 또는 계면활성제 0 내지 10 중량부를 준비하고; 단량체로서 방향족 비닐계 단량체를 단량체 혼합물 전체에 대하여 30 내지 90 중량부, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 디엔계 단량체 중 1 이상을 단량체 혼합물 전

체를 기준으로 5 내지 70 중량부, 그리고 산성 또는 염기성 올레핀계 단량체를 단량체 혼합물 전체를 기준으로 0 내지 30 중량부, 친수성 단량체 또는 친수성 고분자를 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 1 내지 20 중량부, 컬러 안료를 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20 중량부, 왁스를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0 내지 30 중량부, 극성 그래프팅제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.001 내지 10 중량부, 전하조절제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0 내지 20 중량부, 반응 개시제를 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 5 중량부 포함한 단량체 복합체를 수계 분산액의 1 내지 60 중량부로 준비하여; 혼합물을 만들고 이 혼합물에 전단력을 가하면서 중합을 하여 토너 코어를 만든다.

#### <36> (2) 셀 형성단계

<37> 상기에서 제조된 코어에 단량체와 가교제를 투입하여 셀을 형성한다.

#### <38> (3) 후처리단계

<39> 상기에서 제조된 코어-셀 토너를 포함하는 용액에서 분산제를 적당한 방법으로 제거하고, 이를 세정공정과 필터링 공정을 반복하여 토너를 분리한 후에 진공 오븐으로 상온에서 48시간 건조하여 최종 토너입자를 얻는다. 안료와 전하밀도의 정도는 투입되는 친수성 단량체나 고분자의 종류나 양에 의해 조절 될 수 있다.

<40> 상기에서, 단량체는 방향족 비닐계나 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계 단량체들이 중합에 사용되고, 선택적으로 산성이나 염기성 올레핀계 단량체를 사용한다.

<41> 방향족 비닐계 단량체인 스티렌, 모노클로로스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티

렌 등의 단량체 혼합물 전체에 대하여 30 내지 90 중량부로 사용됨이 바람직하고, 아크릴레이트계 단량체인 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등과 메타크릴레이트계 단량체인 메틸 메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등과, 디엔계 단량체인 부타디엔, 이소프렌 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단량체가 단량체 혼합물 전체에 대하여 5 내지 70 중량부로 사용됨이 바람직하다.

<42> 산성 올레핀계 단량체로서 카르복실기를 가진  $\alpha$ ,  $\beta$ -에틸렌 화합물 등이나, 염기성 올레핀계 단량체로서 아민기나 4차 암모늄기를 가진 지방족 알콜의 메타크릴산 에스테르계, 메타크릴 아마이드계, 비닐 아민계, 디알릴 아민계나 그의 암모늄염 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단량체가 단량체 혼합물 전체에 대하여 0 내지 30 중량부로 사용됨이 바람직하다.

<43> 친수성 단량체로서 아크릴산, 메틸메타크릴레이트, 아세테이트 등이 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20 중량부로 사용됨이 바람직하다.

<44> 친수성 고분자로서 폴리에스테르계 및 스티렌 아크릴계등이 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20 중량부로 사용됨이 바람직하다.

<45> 중합개시제는 유용성 개시제와 수용성 개시제를 사용할 수 있다.

비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 등의 아조계 개시제와 벤조일퍼록사이드, 라우로일퍼록사이드 등의 유기 퍼록사이드와 과황산칼륨, 과황산암모늄과 같은 일반적으로 쓰이는 수용성 개시제도 사용이 가능하다. 개시제의 양은 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.01 내지 5 중량부가 사용되며 0.1 내지 2 중량부로 사용됨이 더욱 바람직하다.

- <46> 분자량 조절제는 t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄류의 분자량 조절제를 한 종류 이상 사용할 수도 있는데, 단량체 혼합물 전체에 대하여 0.001 내지 8중량부로 사용됨이 적당하다.
- <47> 안료로는 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형, 페로 시아니드형 등의 무기 안료나 아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형, 프탈로시아닌, 퀴나크리돈형, 디옥산형 등의 유기 안료가 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 100중량부로 사용된다.
- <48> 전하 조절제는, 양이온성 전하 조절제로서 니그로신형의 전자 받개 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성화제, 나프탈렌산의 금속염 등이거나 음이온성 전하 조절제로서 전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설폰닐아민, 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자 등이 사용되는데, 이들 전하 조절제는 단량체 혼합물 전체에 대하여 1 내지 20중량부가 사용됨이 바람직하다.
- <49> 분산제로서 무기분산제인 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카, 콜로이드 실리카 또는 수용성 고분자인 폴리아크릴산, 폴리비닐알콜등을 사용하며 수용액 전체에 대하여 0.001 내지 20 중량부로 사용됨이 바람직하다.
- <50> 상기 수용성 유기 고분자 분산제에는 비이온성 고분자 분산제와 이온성 고분자 분산제가 있으며, 비이온성 고분자 분산제로는 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알콜, 알킬 셀룰로오스, 폴리 비닐 피롤리돈 및 이들의 혼합물로부터 이루어지는 군

으로부터 선택되는 비이온성 계면활성제가 수용액 전체에 대하여 0 내지 10중량부로 사용됨이 바람직하다.

<51> 이온성 고분자 분산제로는 폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설푼산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설푼산염, 폴리아미노알킬 아크릴산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자 전해질이 수용액 전체에 대하여 0.001 내지 20중량부로 사용됨이 바람직하다.

<52> 음이온성 계면 활성제로는, 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산에스테르염, 디알킬 설포숙신산염, 알킬 인산염 중 하나 이상이 수용액 전체에 대하여 0.001 내지 20 중량부로 사용됨이 바람직하다.

<53> 극성 그래프팅제로는 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 트릴알릴아민 등이 사용되며 단량체에 대해 0.001 내지 10중량부로 사용됨이 적당하다.

<54> 왁스는 석유 정제 왁스의 파라핀 왁스, 마이크로 크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스, 카르누바 왁스인 천연 왁스 또는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등 왁스의 종류에 상관하지 않으며 0 내지 30 중량부로 사용됨이 적당하다.

<55> 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 다음의 제조예와 실시예를 기술하나 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

1021801

&lt;56&gt; [제조예 1]

<57> 친수성 단량체를 포함한 코어 합성

<58> 내용적 500 ml의 반응기에 증류수 400 g, 폴리 비닐 알코올 10g, 도데실벤젠 황산에스테르 나트륨염 1g을 녹이고 반응온도인 70℃로 온도를 높여 준비하였다. 단량체로는 스티렌 160 g, 부틸 아크릴레이트 36 g, 아크릴산 4 g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g을 넣고 여기에 시안안료 10g을 넣고 비드밀로 2000rpm에서 2시간 교반하고 비드를 제거하여 단량체와 안료 혼합물 105g을 준비하였다.

<59> 이 혼합물을 70℃물 중탕에 넣어 온도를 높인 후, 설펜산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제 1g, 파라핀왁스 5g을 넣어 20분간 교반하여 충분히 녹였다. 이 최종 단량체 혼합물에 중합개시제 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 교반시켰다. 이 반응물을 위에 준비된 수용액에 넣고 호모게나이저로 10000rpm에서 20분간 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 후에 일반 교반기로 600rpm에서 15시간 반응하여 코어를 제조하였다.

&lt;60&gt; [제조예 2]

<61> 친수성 고분자를 포함한 코어 합성

<62> 내용적 500 ml의 반응기에 증류수 400 g, 콜로이달 실리카 10g을 분산시킨 후, 반응온도인 70℃로 온도를 높여 준비하였다. 단량체로는 스티렌 160 g, 부틸 아크릴레이트 36 g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g을 넣고 폴리에스테르 8g을 더하였다. 여기에 시안안료 10g, 을 넣고 비드밀로 2000rpm에서 2시간 교반하고 비드를 제거하여 단량체와 친수성 보조고분자, 안료 혼합물 105g을 준비하였다.



<63> 이 혼합물을 70℃물 중탕에 넣어 온도를 높인 후, 설펜산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자 전하조절제 1g, 파라핀왁스 5g을 넣어 20분간 교반하여 충분히 녹였다. 이 최종 단량체 혼합물에 중합개시제 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 교반시켰다. 이 반응물을 위에 준비된 수용액에 넣고 호모게나이저로 10000rpm에서 20분간 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 후에 일반 교반기로 600rpm에서 15시간 반응하여 코어를 제조하였다.

<64> [제조예 3]

<65> 고분자 전하조절제 포함하지 않은 코어 합성

<66> 내용적 500 ml의 반응기에 증류수 400 g, 폴리 비닐 알코올 10g, 도데실벤젠 황산에스테르 나트륨염 1g을 녹이고 반응온도인 70℃로 온도를 높여 준비하였다. 단량체로는 스티렌 160 g, 부틸 아크릴레이트 36 g, 아크릴산 4 g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g을 넣고 여기에 시안안료 10g을 넣고 비드밀로 2000rpm에서 2시간 교반하고 비드를 제거하여 준비된 단량체와 안료 혼합물 105g을 준비하였다.

67> 이 혼합물을 70℃물 중탕에 넣어 온도를 높인 후, 파라핀왁스 5g을 넣어 20분간 교반하여 충분히 녹였다. 이 최종 단량체 혼합물에 중합개시제 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 교반시켰다. 이 반응물을 위에 준비된 수용액에 넣고 호모게나이저로 10000rpm에서 20분간 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 후에 일반 교반기로 600rpm에서 15시간 반응하여 코어를 제조하였다.

68> [제조예 4]

<69> 고분자 전하조절제 포함하지 않은 코어 합성

<70> 내용적 500 ml의 반응기에 증류수 400 g, 콜로이달 실리카 10g, 폴리 비닐피롤리돈 1g을 녹이고 반응온도인 70℃로 온도를 높여 준비하였다. 단량체로는 스티렌 160 g, 부틸 아크릴레이트 36 g, 알릴메타크릴레이트 4g, n-도데실 메르캅탄 0.02g을 넣고 폴리에스테르8g을 더하였다. 여기에 시안안료 10g을 넣고 비드밀로 2000rpm에서 2시간 교반하고 비드를 제거하여 고분자를 녹인 단량체와 안료 혼합물 105g을 준비하였다.

<71> 이 혼합물을 70℃물 중탕에 넣어 온도를 높인 후, 파라핀왁스 5g을 넣어 20분간 교반하여 충분히 녹였다. 이 최종 단량체 혼합물에 중합개시제 아조비스이소부티로니트릴 2g을 넣고 5분 교반시켰다. 이 반응물을 위에 준비된 수용액에 넣고 호모게나이저로 10000rpm에서 20분간 교반하면서 반응을 지속시켰다. 그 후에 일반 교반기로 600rpm에서 15시간 반응하여 코어를 제조하였다.

## &lt;72&gt; [실시예 1]

<73> 내용적 500 ml의 반응기에 제조예 1에서 제조된 코어에 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 만들어 최종 토너를 제조하였다. 이 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조한다. 제조된 토너 입자의 크기와 형상은 모두 멀티사이저 쿨터 카운터와 SEM을 사용하여 측정, 관찰하였다.

## &lt;74&gt; [실시예 2]

102 21801

<75> 내용적 500 m<sup>l</sup>의 반응기에 제조예 2에서 제조된 코어에 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 만들어 최종 토너를 제조하였다. 이 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.

<76> [비교예 1]

<77> 내용적 500 m<sup>l</sup>의 반응기에 제조예 3에서 제조된 코어에 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 만들어 최종 토너를 제조하였다. 이 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.

<78> [비교예 2]

<79> 내용적 500 m<sup>l</sup>의 반응기에 제조예 4에서 제조된 코어에 단량체로 스티렌 20g, 가교제로 디비닐벤젠 0.12g 및 중합개시제로 아조비스이소부티로니트릴 0.4g을 녹여 투입하여 셀을 만들어 최종 토너를 제조하였다. 이 최종 토너를 물로 충분히 세정-필터링을 반복하여 분산제를 제거하고 진공 건조하여 토너를 제조하였다.

<80> [시험예]

<81> 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 토너를 표면처리된 실리카 RY200S 2중량부로 첨가하여 3000rpm에서 3분간 블렌더(blender)에서 교반하여 표면 처리하고 HP4500프린터에서 흡입방

법(suction method)로 전하를 측정하였다. 또한 프린팅 후 인쇄 되어 나오는 종이의 화상농도를 측정하였고, 이때의 전하량과 화상농도 값을 하기 표 1에 나타내었다.

<82> 【표 1】

| 샘플번호  | 전하량( $\mu\text{C/g}$ ) | 화상농도 |
|-------|------------------------|------|
| 실시예 1 | -50                    | 1.5  |
| 실시예 2 | -54                    | 1.5  |
| 비교예 1 | -45                    | 0.8  |
| 비교예 2 | -46                    | 1.0  |

<83> 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1 내지 2의 토너에서는 전하량과 화상농도값이 종래의 토너에 비하여 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<84> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 종래의 토너에 비하여 이중막 또는 삼중막의 층을 포함함으로써 습도에 의한 염김을 방지하며 내후성을 향상시킬 수 있는 토너입자를 제공하는 유용한 발명인 것이다.

<85> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

102-21801

【특허청구범위】

【청구항 1】

바인더수지, 단량체, 분자량조절제, 안료, 전하조절제, 분산제, 음이온성 계면활성제, 왁스를 포함하고, 현탁중합 방법을 사용하여 제조되는 토너에 있어서,  
극성 그래프팅제(polar grafting agent)와 친수성 단량체가 포함되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,  
상기 친수성 단량체는 아크릴산, 메틸메타크릴레이트 및 아세테이트로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,  
상기 그래프팅제로는 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1,-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 트릴알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

102 21801

상기 단량체는 방향족 비닐계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계 및 산성이나 염기성 올레핀계로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 분자량 조절제가 t-도데실 메르캅탄 및 n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 6】

제 1항에 있어서,

상기 안료가 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형 및 페로 시아니드형으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기 안료; 또는

아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 모단트 염료형, 프탈로시아니, 퀴나크리돈형 및 디옥산형으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 유기안료; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 7】

제 1항에 있어서,

상기 전하조절제가 니그로신형의 전자 받게 염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소 처리 활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 양이온성 전하조절제; 또는

전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설포닐아민 및 설포산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 음이온성 전하조절제; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 8】

제 1항에 있어서,

상기 분산제는 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이달 실리카로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기분산제; 및

수용성 유기 고분자 분산제로서, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리 비닐 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 비이온성 고분자 분산제; 또는

폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 N-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴리리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설포산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설포산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 이온성 고분자 분산제; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 9】

제 1항에 있어서,

102 21801

상기 음이온성 계면활성제는 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산 에스테르염, 디알킬 설포숙신산염 및 알킬 인산염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 10】

제 1항에 있어서,

상기 왁스가 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스로 이루어진 군으로부터 선택되는 석유 정제 왁스;

카르누바 왁스인 천연 왁스; 또는,

폴리 에틸렌 및 폴리 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 합성 왁스; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징을 하는 이중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 11】

제 1항의 이중막구조의 토너입자에 현탁중합시 친수성 고분자를 더 포함하여 이루어지는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 12】

제 11항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리에스테르계 및 스티렌 아크릴계 극성 고분자인 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 13】

제 11항에 있어서,



102 21801

상기 그래프팅제로는 에틸렌 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,6 헥사메틸렌 디아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 1,1,1,-트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 및 트릴알릴아민으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

## 【청구항 14】

제 11항에 있어서,

상기 단량체는 방향족 비닐계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 디엔계 및 산성이나 염기성 올레핀계로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

## 【청구항 15】

제 11항에 있어서,

상기 분자량 조절제가 t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

## 【청구항 16】

제 11항에 있어서,

상기 안료가 금속 분말형 안료, 금속물 산화형, 카본형, 황화물형, 크롬염형 및 페로 시아니드형으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기 안료; 또는

아조형, 산성 염료형, 염기성 염료형, 도단트 염료형, 프탈로시아니, 퀴나크리돈형 및 디옥산형으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 유기안료; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 17】

제 11항에 있어서,

상기 전하조절제가 니그로신형의 전자받개염료, 고지방족의 금속염, 알콕시 아민, 킬레이트, 4차 암모늄염, 알킬아미드, 불소처리활성제 및 나프탈렌산의 금속염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 양이온성 전하조절제; 또는

전자 받개 유기착물, 염소화된 파라핀, 염소화된 폴리에스테르, 과량의 산을 함유한 폴리에스테르, 구리 프탈로시아닌의 설폰아민 및 설폰산기를 포함한 스티렌-아크릴계 고분자로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 음이온성 전하조절제; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 18】

제 11항에 있어서,

상기 분산제는 인산 칼슘염, 마그네슘염, 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 콜로이드 실리카로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 무기분산제; 및

수용성 유기 고분자 분산제로서, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀에테르, 소비탄지방산 에스테르, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리비닐 알코올, 알킬 셀룰로오스 및 폴리 비닐 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 비이온성 고분자 분산제; 또는

폴리아크릴 아미드, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아민 엔-옥사이드, 폴리비닐 암모늄염, 폴  
리디알킬디알릴 암모늄염, 폴리아크릴산, 폴리스티렌 설펜산, 폴리아크릴산염, 폴리스티렌 설펜산염 및 폴리아미노알킬 아크릴산염으로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 이온성 고분  
자 분산제; 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수  
한 토너.

#### 【청구항 19】

제 11항에 있어서,

상기 음이온성 계면활성제는 지방산염, 알킬 황산에스테르염, 알킬아릴 황산 에스테르염, 디  
알킬 설포숙신산염 및 알킬 인산염으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로하  
는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

#### 【청구항 20】

제 11항에 있어서,

상기 왁스가 파라핀 왁스, 아이크로크리스탈린 왁스 및 세레신 왁스로 이루어진 군으로부터  
선택되는 석유 정제 왁스;

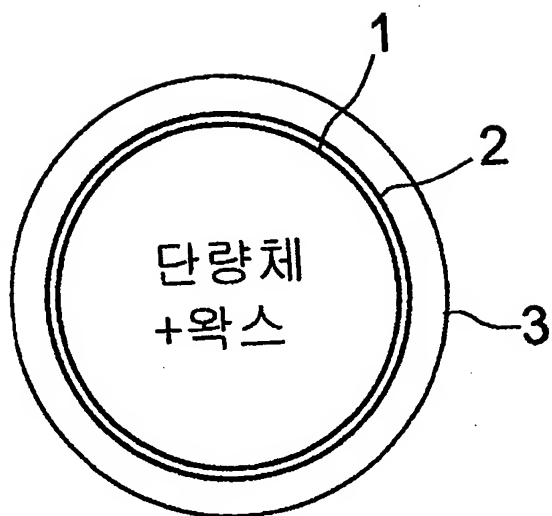
카르누바 왁스인 천연 왁스; 또는,

폴리 에틸렌 및 폴리 프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 합성 왁스; 중에서 선택되  
는 1종 이상인 것을 특징을 하는 삼중막구조를 갖는 내후성이 우수한 토너.

102 21801

【도면】

【도 1】



【도 2】

